

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-214874 ✓
(43)Date of publication of application : 29.08.1989

(51)Int.CI. G03G 9/08
G03G 13/08

(21)Application number : 63-039564 (71)Applicant : KONICA CORP
(22)Date of filing : 24.02.1988 (72)Inventor : YAJIMA TOSHIKO
TAKAHASHI JIRO
TAKAGIWA HIROYUKI
UCHIDA MASAFUMI
MATSUBARA AKITOSHI

(54) IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve conveyability of a recycled toner and durability and to economically obtain many good images by a toner recycling system by using a developer comprising a toner containing a specified polyester as a binder resin.

CONSTITUTION: An electrostatic latent image formed on a latent image carrying body is developed with the developer comprising the toner containing as the binder resin the polyester obtained by polycondensing a trivalent or higher valent monomer 1, aromatic dicarboxylic acid 2 and an aliphatic diol 3, thus permitting the obtained toner particles to be alleviated in mechanical stress, effectively prevented from breakage, improved in attaching of inorganic particles to the surfaces of the toner particles and in adhesiveness to a releasing agent, and enhanced in triboelectrifiability of the toner and durability at the time of recycling, and consequently, good images to be economically formed in many times by using the recycling system.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11)特許番号

第2636300号

(45)発行日 平成9年(1997)7月30日

(24)登録日 平成9年(1997)4月25日

(51)Int.CL ⁶ G 03 G 9/087 13/08 15/08	識別記号 507	序内整理番号 P I G 03 G 9/08 15/08 13/08	技術表示箇所 331 5071
---	-------------	--	-----------------------

請求項の数3(全10頁)

(21)出願番号 特願昭63-39564	(73)特許権者 99999999 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22)出願日 昭和63年(1988)2月24日	(72)発明者 矢島 俊子 東京都八王子市石川町2970番地 コニカ 株式会社内
(65)公開番号 特開平1-214874	(72)発明者 高橋 次朗 東京都八王子市石川町2970番地 コニカ 株式会社内
(43)公開日 平成1年(1989)8月29日	(72)発明者 高野 裕幸 東京都八王子市石川町2970番地 コニカ 株式会社内
	(74)代理人 弁理士 大井 正彦
	審査官 井上 利一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 画像形成方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】潜像担持体から回収されたトナーを現像器に戻して再使用する、スクリューコンベアを含むリサイクルシステムを採用した画像形成方法において、潜像担持体上に形成された静電潜像を、下記成分①～③を含む単量体組成物を縮合反応させて得られる、酸価(AV)に対する水酸基価(OHV)の比OHV/AVの値が1.0～5.0であり、かつガラス転移点が50～70°Cのポリエスチルを結合樹脂として含有してなるトナーと、樹脂被覆キャリアとを含む現像剤により現像する工程を含むことを特徴とする画像形成方法。

成分①：単量体組成物全体の1～30モル%の3価以上の多価単量体

成分②：芳香族ジカルボン酸

成分③：脂肪族ジオール

10

2

【請求項2】現像剤が無機微粒子を含有してなることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】トナーが離型剤を含有してなることを特徴とする請求項1または2に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、例えば電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において適用される画像形成方法に関するものである。

【背景の技術】

現在において、ある画像情報から可視画像を形成する方法として、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等のように静電潜像を経由する方法が広く利用されている。

例えば電子写真法においては、光導電性材料よりなる感光層を有してなる潜像担持体に一様な静電荷が付与さ

(2)

特許2636300

3

れた後、像露光により当該潜像担持体の表面に原稿に対応した静電潜像が形成され、この静電潜像が現像剤により現像されてトナー像が形成される。このトナー像は紙等の転写材に転写された後、加熱あるいは加圧等により定着されて複写画像が形成される。一方、転写工程後の潜像担持体は、除電され、次いで転写されずに潜像担持体上に残留したトナーがクリーニングされたうえ次の複写画像の形成に供される。

しかし、トナー像の転写工程においては、トナー像を構成するトナーの全部が転写材に転写されるものではなく通常は潜像担持体にトナーの一部が残留する。従って潜像担持体に供給されたけれども現実には可視画像の一部として消費されなかつたトナーを回収して再使用するようにすれば非常に経済的であり、このような観点から、転写部の下流側にクリーニング部を設けてトナーを回収し、この回収したトナーを再び現像部に供給するようになしたいわゆるトナーのリサイクルシステムを採用した画像形成方法が提案された。

斯かるトナーのリサイクルシステムに適用されるトナーにおいては、特に、①トナーの耐久性が十分であること、②回収したトナーの現像器への搬送性が良好なこと、が要求される。

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来においては、上記①および②の条件を十分に満足するトナーがいまだ得られていないのが実情である。

すなわち、従来においては、架橋ポリエステルを結着樹脂として含有してなるトナーが知られているが（特開昭59-14144号～同58-14147号、同60-176049号～同60-176054号、同62-127748号、同62-127749号等の各公報参照）、斯かるトナーはトナーとリサイクルにより現像器内で搅拌等の機械的な外力を頻繁に受けるとトナー粒子が破壊されて微粉が発生しやすく、この微粉がキャリア粒子を汚染してキャリアを帶電能力を低下させ、その結果帶電量の不十分なトナーが発生し、当該トナーが現像剤搬送担体、その他の機器を汚染し、現像性が低下する問題点がある。

一方、トナーの流動性を高めるために、従来、無機微粒子をトナーに添加混合する技術が知られているが（特開昭46-5782号、同48-47346号、同62-180376号等の各公報参照）。斯かるトナーでは無機微粒子のトナー粒子表面に対する付着力が弱いため、無機微粒子がトナー粒子表面から遊離して存在するようになり、その結果、例えば転写工程においてコロナ放電により静電転写すると、トナー粒子よりも無機微粒子が優先的に転写され、そのため潜像担持体上の残留トナーにおいては無機微粒子の存在割合が大幅に減少して回収トナーの流動性が低下し、結局トナーのリサイクルを円滑に進行することができない問題点がある。

また、トナーの定着法としては、迅速かつ強固な定着 50

4

が可能であることから熱ローラ定着法が好ましいが、このような熱ローラ定着法においては、トナーのオフセット現象を有效地に防止することが必要とされる。そのため従来においては、トナー粒子中にポリエチレンやポリブロビレン等の離型剤を含有させてトナーのオフセット現象を防止していた。しかし、斯かるオフセット防止剤は軟質であるためトナーの流動性が低下しやすく、また無機微粒子が表面に存在していてもトナーのリサイクルにより頻繁に機械的外力を受けるため無機微粒子がトナー粒子中に埋没してトナーの流動性が低下し、その結果トナーのリサイクルのための搬送部材にトナーが付着して搬送不良を起こす問題点がある。

本発明は以上の如き事情に基づいてなされたものであって、その目的は、トナーのリサイクルシステムを円滑に進行することができる画像形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明は、潜像担持体から回収されたトナーを現像器に戻して再使用する、スクリューコンベアを含むリサイクルシステムを採用した画像形成方法において、

潜像担持体上に形成された静電潜像を、下記成分①～③を含む単量体組成物を縮合反応させて得られる、酸価（AV）に対する水酸基価（OHV）の比OHV/AVの値が1.0～5.0であり、かつガラス転移点が50～70°Cのポリエステルを結着樹脂として含有してなるトナーと、樹脂被覆キャリアとを含む現像剤により現像する工程を含むことを特徴とする。

成分①：単量体組成物全体の1～30モル%の3価以上の多価単量体

成分②：芳香族ジカルボン酸

成分③：脂肪族ジオール

また、現像剤が無機微粒子を含有してなることが好ましい。

そして、トナーが離型剤を含有してなることが好ましい。

特に、成分①における3価以上の多価単量体としてはベンゼントリカルボン酸類が好ましい。

【作用】

トナーの結着樹脂を構成する特定のポリエステルが、特定の割合の3価以上の多価単量体、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジアルコールを含む単量体組成物を縮合反応させて得られる、特定のOHV/AVおよびガラス転移点を有するポリエステルであり、特に従来用いられていたビスフェノール系ジオールではなくて脂肪族ジオールを用いてなるため、当該ポリエステルにおける分子鎖のフレキシビリティが良好となる。従って現像剤の搅拌等による機械的エネルギーが当該ポリエステルの分子鎖の運動エネルギーに変換され、そのためスクリューコンベアを備えるトナーのリサイクルにおいてトナー粒子の受ける

(3)

特許2636300

6

らの酸の無水物またはエステル等を挙げることができる。

これらの3価以上の多価単量体のうち、特にベンゼントリカルボン酸、これらの酸の無水物またはエステル等のベンゼントリカルボン酸類が好ましい。すなわち、ベンゼントリカルボン酸類を用いていることにより、トナーのリサイクルにおいて、トナーに安定した摩擦帶電性を付与することができ、また定着性、耐オフセット性、耐久性が向上する。

10 3価以上の多価単量体の配合割合は単量体組成物全体の1~30モル%とされる。当該配合割合が過小のときはトナーの耐オフセット性が悪化し、また耐久性が悪化する。一方、当該配合割合が過大のときにはトナーの定着性が悪化する。

前記成分の芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、これらの酸のエステルまたは無水物等を挙げることができる。斯かる芳香族ジカルボン酸は、トナーのリサイクルにおいて、トナーの摩擦帶電性、耐久性を向上する。

20 以上の中の芳香族ジカルボン酸と共にその他のジカルボン酸を併用してもよい。斯かるその他のジカルボン酸としては、例えばマレイン酸、スマール酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アシビン酸、セバチン酸、マロン酸、またはこれらの酸の無水物もしくはエステル、リノレイン酸の二量体、その他の2官能の有機酸単量体を挙げることができる。斯かるその他のジカルボン酸の配合割合は、ジカルボン酸全体の30モル%以下が好ましい。当該その他のジカルボン酸の配合割合が過大のときには前記特定のポリエステルのガラス転移点Tgが低下してトナーの保存性が悪化する。

前記成分④の脂肪族ジオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、1,2-ブロピレングリコール、1,3-ブロピエングリコール、ジブロピレングリコール、トリブロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等を挙げることができる。斯かる脂肪族ジオールは、トナーに柔軟性を付与する。従って、トナーのリサイクルにおいてトナー粒子の破壊が防止される。また、トナーの摩擦帶電性の適正な一定の範囲に維持する作用を発揮する。脂肪族ジオールの中でも、炭素数が2~10の脂肪族ジオールが特に好ましい。炭素数が過小のときには耐湿性が悪く、一方炭素数が過大のときにはガラス転移点が低下し高温高湿下の流動性が低下し現象性が悪くなる。

以上の脂肪族ジオールと共にその他のジアルコールを併用してもよい。斯かるその他のジアルコールとしては、例えばシクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA

機械的ストレスが相当に緩和され、トナー粒子の破壊が有効に防止される。そして、トナーの結着樹脂であるポリエステルが特定のOH/V/Aの値を有することにより、上記の効果が確実に得られると共に、トナーが優れた流动性を有するものとなって良好な摩擦帶電性が得られ、さらに特定のガラス転移点を有することも関係して良好な保存性が得られる。

また、脂肪族ジオールを用いてなるポリエステルは、芳香族ジオールを用いてなるポリエステルよりも軟質なため、無機微粒子を含有する場合当該無機微粒子のトナー粒子表面に対する付着性が向上し、トナーのリサイクルにおいて当該無機微粒子の遊離が十分に防止される。

また、脂肪族ジオールを用いてなるポリエステルはポリエチレン等の離型剤との結着性が良好なため、離型剤を含有する場合トナーのリサイクルにおいて当該離型剤の遊離に起因する汚染が軽減され、しかも離型剤の機能が安定に発揮される。

また、脂肪族ジオールを用いてなるポリエステルはポリエチレン等の離型剤との溶融混練性が良好なため、ポリエステル中に離型剤が均一なミクロ単位のドメインを形成し、そのためトナーのリサイクルにおいて離型剤に起因する粘着性の発現が抑制されトナーの流动性が改善される。

【発明の具体的構成】

以下、本発明の構成を具体的に説明する。

(1) トナー

現像剤を構成するトナーにおいては、前記成分①~③を含む単量体組成物を縮合反応させて得られる特定のポリエステルを結着樹脂として用いる。

前記成分①の3価以上の多価単量体としては、3価以上の多価カルボ酸および/または3価以上の多価アルコールを挙げることができる。

前記成分①である3価以上の多価アルコールとしては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、シベニタエリスリトール、トリベンタエリスリトール、ショ糖、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタトリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等を挙げることができる。

前記成分②である3価以上の多価カルボン酸としては、例えば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、2,5,7-ナフトレントリカルボン酸、1,2,4-ナフトレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサトリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、これ

30

40

50

(4)

特許2636300

8

構成された粒子粉末であり、その平均粒径は通常5～20μm程度である。トナー成分としては、例えば着色剤、離型剤、荷電制御剤等がある。これらは必要に応じてトナー粒子中に含有されて用いられる。特に離型剤は、定着性、耐オフセット性、耐巻付き性を高める点から好ましく用いることができる。

着色剤としては、例えばカーボンブラック、ニグロシン染料(C.I.No.50415B)、アニリンブルー(C.I.No.50405)、カルコオイルブルー(C.I.No.azofic Blue3)。

- 10 クロムイエロー(C.I.No.14090)、ウルトラマリンブルー(C.I.No.77103)、デュポンオイルレッド(C.I.No.26105)、キノリンイエロー(C.I.No.47005)、メチレンブルークロライド(C.I.No.52015)、フタロシアニンブルー(C.I.No.74160)、マラカイトグリーンオクサレート(C.I.No.42000)、ランプブラック(C.I.No.77266)、ローズベンカル(C.I.No.45435)、これらの混合物。その他を用いることができる。着色剤の配合割合は、結着樹脂100重量部に対して1～20重量部が好ましい。

20 離型剤としては、例えばポリオレフィン、脂肪族金属塩、脂肪酸エステル、部分ケン化脂肪酸エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、流動または固体のパラフィンワックス、アミド系ワックス、多価アルコールエステル、シリコーンワニス、脂肪族フロロカーボン、これらの混合物等を用いることができる。特にポリオレフィンが、耐オフセット性、耐巻付き性の向上効果が優れている点で好ましい。斯かる離型剤の配合割合は、結着樹脂100重量部に対して1～20重量部が好ましい。

荷電制御剤としては、例えば金屬錯体系染料、ニグロシン系染料、アンモニウム塩系化合物、トリフェニルメタン系化合物等を用いることができる。

クリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム等の脂肪酸金属塩等を用いることができる。

また、磁性トナーを構成する場合には、結着樹脂中に、例えばマグネタイト、フェライト等の磁性体が含有される。

(2) 無機微粒子

本発明においては、トナーにリサイクルにおいてトナーの搬送性をさらに向上させるために、トナーには無機微粒子が添加混合されることが好ましい。

斯かる無機微粒子としては、その一次粒子(個々の単位粒子に分離した状態の粒子)の平均径が5μm～20μmのものが好ましく、特に5μm～50μmのものが好ましい。当該一次粒子の平均径が過大のときには荷電担持体表面に損傷が発生しやすく、一方過小のときには結着樹脂中に埋め込まれて搬送性の向上効果が十分に発揮されない。

また、無機微粒子のBET法による比表面積は20～500m²/gが好ましく、特に50～300m²/gが好ましい。当該比表

7

ルA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等、その他の2官能のアルコール单置体を挙げることができる。斯かるその他のジアルコールの配合割合は、ジアルコール全体の30モル%以下が好ましい。当該その他のジアルコールの配合割合が過大のときには、トナーのリサイクルにおいてトナー粒子の破壊が生じやすく、現像剤の耐久性が悪化する。

前記特定のポリエステルは、酸価(AV)に対する水酸基価(OHV)の比OHV/AVの値が1.0～5.0であるもの用いられるが、特に、1.2～3.0のものが好ましい。斯かる比OHV/AVの値が過小のときにはトナーの流動性が悪化して摩擦電気性が低くなり、現像性が低下する。一方、当該比OHV/AVの値が過大のときには粉体としての保存性が悪化する。

ここで、酸価(AV)とは、試料1g中に含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数をいう。また、水酸基価(OHV)とは基準油脂分析試験法(日本油脂化学協会編)に従って試料1gをアセチル化するときに水酸基と結合した酢酸を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数をいう。

さらに、前記特定のポリエステルの軟化点T_{sp}は、90～170°Cが好ましく、さらに100～160°Cが好ましい。斯かる軟化点T_{sp}が過小のときには耐オフセット性が悪化する。一方、当該軟化点T_{sp}が過大なときには定着性が悪化し、また、当該ポリエステルと離型剤との溶融混練性が悪化するため離型剤の添加による弊害、例えば流動性の低下、耐久性の低下が生じやすい。

ここで、軟化点T_{sp}とは、高化式フローテスター「CFT-500型」(島津製作所製)を用いて、測定条件を、荷重20kg/cm²、ノズルの直径1mm、ノズルの長さ1mm、予備加熱80°Cで10分間、昇温速度6°C/分とし、サンプル量1cm³(真比重×1cm³で表される重量)として測定記録したとき、フローテスターのプランジャー降下量-温度曲線(軟化流动曲線)におけるS字曲線の高さをHとするとき、H/2のときの温度をいう。

また、前記特定のポリエステルのガラス転移点T_gは、50～70°Cであることが必要である。斯かるガラス転移点T_gが過小のときにはトナーの粉体としての保存性が悪化し、また耐オフセット性が悪化する。一方、当該ガラス転移点T_gが過大のときには定着性が悪化する。

ここで、ガラス転移点T_gとは、示差走査熱量計「低温DSC」(理学電気社製)を用い、昇温速度10°C/分で測定した際に、ガラス転移領域におけるDSCサーモグラムのガラス転移点以下のベースラインの延長線と、ピークの立上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移点と定めたときの値をいう。

現像剤を構成するトナーは、上記の如き特定のポリエステルよりなる結着樹脂中に、トナー成分が含有されて

40

50

(5)

特許2636300

9

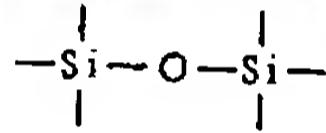
面積が過大のときには例えばブレード式のクリーニング装置を用いてクリーニングする際に無機微粒子がすり抜けやすくなりクリーニング不良が発生する場合がある。一方当該比表面積が過小のときにはトナーの流动性が低下し、その結果画像濃度が低下したり画像アレが発生する場合がある。

また、無機微粒子のpHは6以下が好ましい。pHが過大のときにはトナーの摩擦帶電性が阻害される。

無機微粒子の配合割合はトナー全体の0.01~5重量%が好ましく、特に0.1~2.0重量%が好ましい。当該配合割合が過大のときには無機微粒子がトナー粒子表面から流離しやすくなってトナーの搬送性が不良となる。一方当該配合割合が過小のときには現像剤の流动性が低下し、その結果カブリや画像アレを発生する場合がある。

無機微粒子の構成材料としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、珪砂、クレー、雲母、珪石灰、珪藻土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンモニン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。

これらのうち特にシリカ微粒子が好ましい。このシリカ微粒子は、下記の如き結合構造を有する微粒子であり、特に乾式法で製造されたものが好ましい。



また、シリカ微粒子としては、無水二酸化ケイ素のほか、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸亜鉛等の形態であってもよく、特に SiO_2 を85重量%以上を含むものが好ましい。

斯かるシリカ微粒子の市販品としては種々のものがあるが、特に湿度の変化に対してもトナーの摩擦帶電性が安定していて環境依存性の小さい現像剤を得ることができる観点から、表面に疎水基を有するシリカ微粒子が好ましい。斯かる疎水基としては例えばメチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基等のアルコキシ基が好ましい。斯かる疎水基を有するシリカ微粒子の市販品としては、例えば「エロジルR-972」、「エロジルR-974」、「エロジルR-805」、「エロジルR-976」（以上、日本エロジル社製）等を挙げることができる。

また、例えばシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、シリコーンオイル、側鎖にアミンを有するシリコーンオイル等により表面処理されたシリカ微粒子も、トナーの摩擦帶電性の安定化の観点から好ましく用いることができる。

(6)

10

〔3〕トナーの製造法

現像剤を構成するトナーの製造法としては、特に限定されないが、例えば以下の製造法を適用することができる。

(1) 上記の特定ポリエステルと、その他必要に応じて添加されるトナー成分とを混合し、それを溶融混練し、次いで冷却し、その後粉碎し、さらに分級して、所定の平均粒径を有するトナーを得る。

(2) 上記(1)と同様にして溶融混練した後、溶融混練物を溶融状態のままスプレードライヤー等により噴霧もしくは液体中に分散させることにより所定の平均粒径を有するトナーを得る。

また、必要に応じて、以上のようにして得られたトナー粉末に、さらに無機微粒子あるいは有機微粒子等が外部から添加混合される。

〔4〕キャリア

現像剤として二成分系現像剤を用いる場合に、当該二成分系現像剤を構成するキャリアとしは、例えば平均粒径が15~200μmの粒子であり、磁場によってその方向に強く磁化する物質、例えば鉄、フェライト、マグネタイトをはじめとする鉄、ニッケル、コバルト等の強磁性を示す金属もしくは合金またはそれらの元素を含む化合物、強磁性元素を含まないが適当に熱処理することによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウムもしくはマンガン-銅-錫等のホイスラー合金と呼ばれる種類の合金または二酸化クロム等よりもなる粒子の表面を、例えばステレン-アクリル樹脂、アクリル系樹脂等により被覆してなる、耐久性を有する樹脂被覆キャリアを用いることができる。

〔5〕トナーのリサイクルシステム

本発明においては、潜像担持体から回収されたトナーを現像器に戻して再使用する、スクリューコンベアを含むリサイクルシステムを採用して画像を形成する。すなわち、転写されずに潜像担持体上に残留したトナーを回収して、この回収したトナーをスクリューコンベアにより再び現像器に戻して再使用する。

第1図は、本発明の画像形成方法に適用できる画像形成装置の一例を示す。50は有機感光層を備えてなる潜像担持体であり、この潜像担持体50は回転ドラム状の形態を有している。潜像担持体50の周囲にはその回転方向上流側から下流側に向かって、順に、コロナ帯電器51、露光光学系52、接触型避気ブラシ現像器53、静電転写器54、分離器55、ブレード式クリーニング器56が配置されている。57は熱ローラ定着器である。

熱ローラ定着器は57は、内部にヒータが配置されかつ表面がフッ素系樹脂またはシリコーン系樹脂により被覆されてなる熱ローラと、当該熱ローラに対接するよう配置されたバックアップローラとにより構成されている。

この画像形成装置においては、コロナ帯電器51により潜像担持体50の表面が一様な電位に帯電され、次いで露

(6)

特許2636300

11

光光学系52により像露光されて潜像担持体50の表面に原稿に対応した静電潜像が形成される。そして接触型磁気ブラシ現像器53内に収容された、前記特定のポリエステルを結合樹脂として含有してなるトナーを含む現像剤により、磁気ブラシ現像方法を適用して上記静電潜像が現像されて原稿に対応したトナー像が形成される。このトナー像は静電転写器54により転写材Pに静電転写され、熱ローラ定着器57により加熱定着されて定着画像が形成される。一方、静電転写器54を通過した潜像担持体50は、ブレード式クリーニング器56によりその表面が擦拭されて残留トナーが掻き取られてもとの清浄な表面とされ、再びコロナ帯電器51による帶電工程に付されて次の画像の形成に供される。一方、クリーニングにより回収されたトナーは詳細は後述するトナーのリサイクルシステムにより再び現像器53内に戻されて再使用に供される。

トナーのリサイクルシステムの具体例をそれぞれ第2図および第3図に示す。第2図に示した例において、20は回収ドラムであり、この回収ドラム20は、ドラム状の潜像担持体（図示せず）の一端側において隔壁（図示せず）を介して当該潜像担持体と同軸的に軸支され、この回収ドラム20の内部にはその外周に沿って複数の磁石21が固定して設けられ、この回収ドラム20の外周には搬送ベルト22が懸架されている。

23はクリーニング機構であり、このクリーニング機構23は潜像担持体のクリーニング領域に対向しつつ回収ドラム20にも対向するよう伸びている。このクリーニング機構23においては、潜像担持体に残留したトナーが例えばブレードなどにより掻き取られて捕集されると共に、この捕集されたトナーが内部に設けたスクリューコンベア24により出口25側に供給される。

26は現像機構であり、この現像機構26は、潜像担持体の現像液育に對抗しつつ回収ドラム20にも対向するよう配置された回転ドラム状の磁気ブラシ機構27と、現像剤搅拌機構28と、回収されたトナーを受け入れてこれを現像機構26内に分配するトナー受入れ分配機構29とを有してなり、前記搬送ベルト22は、回収ドラム20と磁気ブラシ機構27との間隙を通過した後、回収ドラム20とクリーニング機構23の出口25との間隙を経由して現像機構26のトナー受入れ分配機構29に至るよう、回収ドラム20とローラ30,31とに懸架されている。27aは回転スリーブ、27bは磁石である。

この例においては、搬送ベルト22が移動されると、当該搬送ベルト22が回収ドラム20と磁気ブラシ機構27との

12

間隙を通過するときに、磁気ブラシ機構27により当該搬送ベルト22上に現像剤の磁気ブラシが形成され、この磁気ブラシが搬送ベルト22の移動に伴ってクリーニング機構23に移送されると、クリーニング機構23によって潜像担持体から捕集されてスクリューコンベア24により出口25側に供給されたトナーは、搬送ベルト22上の磁気ブラシに拾い上げられ、そして搬送ベルト22の移動により磁気ブラシに拾い上げられたトナーがトナー受入れ分配機構29に搬送され、ここで当該トナーが現像機構26内に収納され、回収されたトナーが再び潜像担持体上の潜像の現像に供される。

第3図に示した例においては、41は現像機構、42はクリーニング機構、43はトナー受入れ分配機構、44は磁気ブラシ機構、45は潜像担持体、46はスクリューコンベア、47は第1スクリュー、48は第2スクリューであり、この例の装置は、第1スクリュー47と第2スクリュー48とによりスクリューコンベア46よりのトナーをトナー受入れ分配機構43に供給するようにしたものである。すなわち第1スクリュー47および第2スクリュー48は、それぞれ内部に回転軸とこの回転軸に沿ってスパイラル状に設けた羽根を有しており、第1スクリュー47においては、スクリューコンベア46により送られたトナーが回転軸の回転に伴って羽根により順次押上げられて第2スクリュー48に送られ、この第2スクリュー48においては、第1スクリュー47と同様の原理で水平方向にトナーが順次送られてトナー受入れ分配機構43に供給され、回収されたトナーが再び潜像担持体45上の潜像の現像に供される。

【実施例】

以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。

<ポリエステルの製造>

後記第1表に示すジカルボン酸およびジアルコールを、温度計、ステンレススチール製搅拌器、ガラス製窒素ガス導入管、および流下式コンデンサを備えた容量1mlの4つ口の丸底フラスコ内に入れ、このフラスコをマントルヒーターにセットし、窒素ガス導入管より窒素ガスを導入してフラスコ内を不活性雰囲気下に保った状態で昇温し、次いで0.05gのジブチルスズオキシドを加えて温度200°Cに保って反応させた後、後記第1表に示す3価以上の多価単量体を加え、さらに反応させることにより、各ポリエステルを得た。

各ポリエステルの酸価(AV)、水酸基価(OHV)、比OH/AVの値、軟化点T_{sp}、ガラス転移点T_gは後記第1表に示した通りである。

特許2636300

13

14

第1表(その1)

	酸成分					アルコール成分							
	3種以上の多価单量体		芳香族ジカルボン酸			脂肪族ジオール					非脂肪族ジオール		
	TMA-A	TMA-E	TMA	TPA	IPA	EG	1,2PG	NPG	1,4BD	DEG	TEG	BPA-PO	BPA-EO
ポリエステル1	58g (12%)	-	-	381g (88%)	-	-	170g (80%)	-	-	-	84g (20%)	-	-
ポリエステル2	-	77g (25%)	-	315g (75%)	-	-	-	180g (70%)	-	89g (30%)	-	-	-
ポリエステル3	-	-	248g (60%)	125g (35%)	18g (5%)	58g (30%)	-	155g (60%)	25g (10%)	-	-	-	-
比較ポリエステル1	248g (60%)	-	-	143g (40%)	-	-	-	-	-	-	-	350g (70%)	271g (30%)

TMA:1,2,4-ベンゼントリカルボン酸

TMA-E:1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリメチルエステル

TMA-A:無水1,2,4-ベンゼントリカルボン酸

TPA:テレフタル酸

IPA:イソフタル酸

EG:エチングリコール

PG:1,2-プロピレングリコール

NPG:ネオペンチルグリコール

1,4BD:1,4-ブタンジオール

DEG:ジエチレングリコール

TEG:トリエチレングリコール

BPA-PO:ビスフェノールA・プロピレンオキサイド(2,2)

BPA-EO:ビスフェノールA・エチレンオキサイド(2)

第1表(その2)

	水酸基価(OHV)(KOHmg/g)	酸価(AV)(KOHmg/g)	比OHV/AV	ガラス転移点Tg(℃)	軟化点Tsp(℃)
ポリエステル1	35	20	1.8	62	141
ポリエステル2	64	31	2.1	59	138
ポリエステル3	58	44	1.3	56	136
比較ポリエステル1	57	32	1.8	68	138

<トナーの製造>

(1) トナー1

上記ポリエステル1の100重量部と、カーボンブラック「モーガルシ」(キャボット社製)10重量部と、ポリプロピレン「ピスコール660P」(三洋化成工業社製)3重量部とを混合した後、二本ロールニヨリ100~130℃で十分に溶融混練し、その後冷却し、次いでハンマーミルにより粗粉碎し、さらにジェットミルにより微粉碎し、次いで分級して、平均粒径が11.0μmのトナー1を製造した。

(2) トナー2

トナー1の製造において、ポリエステル1をポリエステル2の100重量部に変更したほかは同様にして、平均粒径が10.5μmのトナー2を製造した。

(3) トナー3

トナー1の製造において、ポリエステル1をポリエステル3の100重量部に変更したほかは同様にして、平均粒径が11.5μmのトナー3を製造した。

(4) 比較トナー1

トナー1の製造において、ポリエステル1を比較ポリエステル1の100重量部に変更したほかは同様にして、平均粒径が11.0μmの比較トナー1を製造した。

<無機微粒子の製造>

(1) 無機微粒子1

シリカ微粒子「アエロジルR-972」(日本アエロジル社製)を無機微粒子1とする。この無機微粒子1は、一次粒子の平均粒径が16μm、BET法による比表面積が110m²/gであった。

(8)

特許2636300

15

(2) 無機微粒子2

シリカ微粒子「エアロジルR-805」（日本エアロジル社製）を無機微粒子2とする。この無機微粒子2は、一次粒子の平均径が $12\mu m$ 、BET法による比表面積が $150m^2/g$ であった。

<キャリアの製造>

(1) キャリア1

ステレンーメチルメタクリレート共重合体（単量体組成比=80:20）15gをメチルエチルケトン300mlに溶解して被覆液を調製し、「スピラコータ」（岡田精工社製）を用いて、球形の銅-亜鉛系フェライト粒子（日本鉄粉工業社製）1kgに、上記被覆液を塗布し、加熱乾燥処理して、樹脂被覆層を有するキャリア1を製造した。このキャリア1の平均粒径は $80\mu m$ であった。

(2) キャリア2

シリコーンワニス「SR-2101」（トーレ・シリコーン社製）8重量部を、流動化ベッド装置を用いて、球形の銅-亜鉛系フェライト粒子（日本鉄粉工業社製）100重量部にスプレー塗布し、さらに $200^\circ C$ で5時間にわたり熱処理して焼結し、次いで凝集物は砕分けし、シリコーンワニスの焼結物よりなる被覆層を有するキャリア2を製造した。このキャリア2の平均粒径は $102\mu m$ であった。

<現像剤の製造>

各現像剤においては、後記第2表に示す組合せの無機微粒子、トナーおよびキャリアを用い、まず、トナーに無機微粒子を外部から添加してこれらをヘンシェルミキサーにより混合することにより、トナー粒子の表面に無機微粒子を付着させ、さらに、これらにキャリアを混台して各現像剤を製造した。

第 2 表

	無機微粒子	トナー	キャリア
現像剤1	無機微粒子1 (0.4重量部)	トナー1 (50重量部)	キャリア1 (950重量部)
現像剤2	無機微粒子1 (0.5重量部)	トナー2 (50重量部)	キャリア2 (950重量部)
現像剤3	無機微粒子2 (0.3重量部)	トナー3 (50重量部)	キャリア1 (950重量部)
比較現像剤1	無機微粒子1 (0.4重量部)	比較トナー1 (50重量部)	キャリア1 (950重量部)

実施例および比較例

各実施例および比較例においては、上記各現像剤をそれぞれ用いて、正の静電潜像を形成するためのセレンヒ素感光層を備えた潜像担持体、磁気ブラシ現像器、コロナ放電を生じさせるコロナ転写器、ウレタンゴムよりもクリーニングブレードを有するクリーニング器、第3図に示すトナーのリサイクルシステムを備えた電子写真複写機「R-81X 5000」（コニカ（株）製）改造機により、温度 $20^\circ C$ 、相対湿度50%の常温の環境条件下において、

(8) 16

連續して10万回にわたり複写画像を形成し、下記の項目についてそれぞれ評価した。評価の結果を後記第3表に示す。

(評価項目)

(1) 画像ムラ

複写画像を目視により観察して画像ムラの有無を調べた。評価は、画像ムラがほとんど認められず良好である場合を「○」、画像ムラが若干認められたが実用レベルにある場合を「△」、画像ムラが著しく認められ実用的には問題のある場合を「×」とした。

なお、「画像ムラ」とは反射濃度0.6のグレースケールの複写画像上に濃淡のムラが認められるることをいう。

(2) 画像カスレ

複写画像を目視により観察して画像カスレの有無を調べた。評価は、画像カスレがほとんど認められず良好である場合を「○」、画像カスレが若干認められたが実用レベルにある場合を「△」、画像カスレが著しく認められ実用的には問題のある場合を「×」とした。

なお、「画像カスレ」とは複写画像のライン部分が断続的になることをいう。

(3) トナー凝集

10万回において現像器内のトナーを抽出してトナーの凝集物の有無を調べた。評価は、トナーの凝集物がほとんど認められず良好である場合を「○」、トナーの凝集物が若干認められたが実用レベルにある場合を「△」、トナーの凝集物が多く認められて実用的には問題のある場合を「×」とした。

(4) 黒斑

10万回後の複写画像を目視により観察して黒斑の有無を調べた。評価は、非画像部に黒斑がほとんど認められず良好である場合を「○」、黒斑が若干認められたが実用レベルにある場合を「△」、黒斑が多く認められて実用的には問題のある場合を「×」とした。

なお、「黒斑」とは非画像部にみられる大きさ約 $0.2\sim 1mm$ 程度の黒い点状の汚れをいう。

(5) クリーニング性

クリーニングブレードによりクリーニングされた直後の潜像担持体の表面を目視により観察し、潜像担持体表面の黒い点状の付着物の有無を調べた。評価は、付着物がほとんど認められず良好である場合を「○」、付着物が若干認められたが実用レベルにある場合を「△」、付着物が多く認められて実用的には問題のある場合を「×」とした。

(6) トナーの流動性

10万回後において現像器内のトナーを抽出して目視によりトナーの流動性を調べた。評価は、良好である場合を「○」、若干劣るが実用レベルにある場合を「△」、著しく劣り実用的には問題のある場合を「×」とした。

(7) 階調性

画像濃度がそれぞれ $0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$

(9)

特許2636300

17

7.1.0.1.25の10段階のチャートを有する原稿を作成し、この原稿を用いて複写画像を形成し、10万回後の複写画像において何段階の階調性を有するかによって判定した。

(8) 耐久性

鮮明な複写画像が得られる複写回数を調べて評価した。

(9) 耐巻付き性

10万回後の黒ベタ画像を目視により観察し、熱ローラ定着器の熱ローラに装着された分離爪の跡が認められな^{*}10

*い場合を「○」、分離爪の跡が若干認められるが実用レベルにある場合を「△」、分離爪の跡がはっきり認められ実用的には問題のある場合を「×」とした。

(10) トナー微粉

複写機内を目視により観察して、トナー粒子の破壊により発生したトナー微粉による汚れの有無の調べた。評価は、トナー微粉による汚れがほとんど認められず良好である場合を「○」、汚れが若干認められたが実用レベルにある場合を「△」、汚れが著しく認められて実用的には問題のある場合を「×」とした。

第 3 表

実験テストの評価(環境条件: 温度20°C、相対湿度50%)

	現像剤	画像ムラ	画像カスレ	トナー凝集	黒斑	クリーニング性	トナーの流动性	階調性	耐久性	耐巻付き性	トナー微粉
実施例 1	現像剤 1	10万回まで○	10万回まで○	○	○	10万回まで○	○	10段階	10万回以上	○	○
実施例 2	現像剤 2	10万回まで○	10万回まで○	○	○	10万回まで○	○	10段階	10万回以上	○	○
実施例 3	現像剤 3	10万回まで○	10万回まで○	○	○	10万回まで○	○	10段階	10万回以上	○	○
比較例 1	比較現像剤 1	4万回以降×	4万回以降×	×	×	4万回以降×	×	6段階	4万回まで	×	×

以上の結果からも理解されるように、本発明の実施例によれば、リサイクルトナーの流动性が良好であってトナーのリサイクルシステムを採用して、画像ムラ、画像カスレ、黒斑を伴わずに、階調性が良好な画像を多数回にわたり安定に形成することができる。また、クリーニング不良が発生せず、耐巻付き性も良好である。また、トナー粒子の破壊による微粉の発生が認められず、耐久性が良好である。

これに対して、比較例1によれば、トナーの結着樹脂が、脂肪族ジオールを含まず芳香族ジオールを含む単量体組成物から得られるポリエステルであるため、トナー粒子の破壊が生じてこれによるキャリア汚染が発生し、そのため機内の汚染等の問題が生じ、結局、現像剤の耐久性が低くてトナーのリサイクルシステムに不適当であった。

【発明の効果】

本発明の画像形成方法によれば、特定の成分よりなる単量体組成物から得られる、特定のHOV/AVとガラス転移点を有するポリエステルを結着樹脂とするトナーを含む現像剤を用いるので、スクリューコンペアを備えるリサイクルシステムにおいて、リサイクルトナーの搬送性および耐久性が良好となり、その結果トナーのリサイクルシステムを適用して多数回にわたり良好な画像を経済的に形成することができる。

また、現像剤が無機微粒子を含有してなる場合には、トナー粒子の表面に対する付着性が良好であるので、トナーのリサイクルシステムにおいてさらに退れた搬送性

が発揮される。

また、トナーが離型剤を含有する場合にも、当該離型剤が均一なミクロ単位のドメインを形成するので、離型剤の有する粘着性の発現が抑制されて優れた耐オフセット性、耐巻付き性が発揮される。

【図面の簡単な説明】

30 第1図は画像形成装置の一例を示す説明図、第2図および第3図はそれぞれトナーのリサイクルシステムの具体的構成例を示す説明図である。

- 20……回収ドラム、21……磁石
 22……搬送ベルト、23……クリーニング機構
 24……スクリューコンペア
 25……出口、26……現像機構
 27……磁気ブラシ機構、27a……回転スリーブ
 27b……磁石、28……現像剤搅拌機構
 29……トナー受け入れ分配機構
 30,31……ローラ、41……現像機構
 42……クリーニング機構
 43……トナー受け入れ分配機構
 44……磁気ブラシ機構、45……潜像担持体
 46……スクリューコンペア
 47……第1スクリュー、48……第2スクリュー
 50……潜像担持体、51……コロナ帯電器
 52……露光光学系
 53……接触型磁気ブラシ現像器
 54……静電転写器、55……分離器
 56……ブレード式クリーニング器

(10)

特許2636300

19

20

57……熱ローラ定着器、P……転写材

【第1図】

